

ANTIFUNGAL GLASS COMPOSITION

Patent Number: JP7300339
Publication date: 1995-11-14
Inventor(s): NAGASHIMA YASUKIMI; others: 01
Applicant(s): NIPPON SHEET GLASS CO LTD
Requested Patent: ☐ JP7300339
Application Number: JP19940094786 19940509
Priority Number(s):
IPC Classification: C03C4/00; A01N25/34; A01N59/16; C03C3/074; C03C3/16; C03C3/17
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To easily obtain the subject composition capable of stably containing much Ag^{<+>} ions and wide in sufficient antivacterial nature-manifesting range according to its use by regulating its dissolution rate in water.
CONSTITUTION: This antibacterial glass composition comprises 40-55mol% of P₂O₅, 30-60mol% of CaO plus MgO, 0-4mol% of SiO₂ plus Al₂O₃, 0-15mol% of Li₂O plus B₂O₃, 0-5mol% of Na₂O plus K₂O, 0-30mol% of ZnO plus BaO [where, (CaO+MgO+ZnO+BaO) totaling 30-60mol%], 0-5mol% of PbO, and 0.03-5mol% of Ag₂O.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-300339

(43)公開日 平成7年(1995)11月14日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 4/00				
A 0 1 N 25/34	Z			
59/16	A			
C 0 3 C 3/074				
3/16				

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-94786

(22)出願日 平成6年(1994)5月9日

(71)出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(72)発明者 長嶋 廉仁

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

(72)発明者 黒田 勇

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

(74)代理人 弁理士 大野 精市

(54)【発明の名称】 抗菌性ガラス組成物

(57)【要約】

【目的】 多量の Ag^+ イオンを安定に含有することができ、その製造が比較的容易で、なおかつ水分への溶解速度を調整することによって用途に応じて十分な抗菌性を発現できる範囲が広いガラス組成物を提供とする。

【構成】 モル％で表示して、 P_2O_5 40～55%、 $CaO+MgO$ 30～60%、 $SiO_2+Al_2O_3$ 0～4%、 $Li_2O+B_2O_3$ 0～15%、 Na_2O+K_2O 0～5%、 $ZnO+BaO$ 0～30%、ただし $(CaO+MgO+ZnO+BaO)$ の合計 30～60%、 PbO 0～5%、 Ag_2O 0.03～5%からなることを特徴とする抗菌性ガラス組成物である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】モル%で表示して、

 P_2O_5 40～55% $CaO+MgO$ 30～60% $SiO_2+Al_2O_3$ 0～4% $Li_2O+B_2O_3$ 0～15% Na_2O+K_2O 0～5% $ZnO+BaO$ 0～30%ただし ($CaO+MgO+ZnO+BaO$) の合計
30～60% PbO 0～5% Ag_2O 0.03～5%

からなることを特徴とする抗菌性ガラス組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、抗菌および抗カビ性に優れたガラス組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】一価の銀イオン (Ag^+) が、微生物などの下等生物に対して毒性を示すことは良く知られている。ここで微生物とは、狭義には細菌、菌類、ウィルスを言い、広義には更に原生動物、藻類などを含める。本明細書では、前記の微生物などに毒性作用 (抗菌作用を含む) を示すことを、簡単に抗菌性があると言うことにする。【0003】銀イオンを溶解性ガラスに含有することで抗菌性を付与する方法が数多く提案されている。このような溶解性ガラスとしては、 SiO_2 、 B_2O_3 を主成分とするホウケイ酸系と P_2O_5 を主成分とするリン酸系が知られている。例えばホウケイ酸系の溶解性ガラスに Ag^+ イオンを含有させた抗菌性のある水処理剤 (特公平4-50878)、リン酸系の溶解性ガラスに Ag^+ イオンを含有させた抗菌性のある樹脂添加用ガラス組成物 (特開平4-338129) などがある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】銀含有ガラスの抗菌性は、主に Ag^+ イオンによって示されるので、そのガラス組成としては銀がイオンとして安定に存在し得る組成が望ましい。ガラス中での Ag^+ イオンの安定性は、ガラスネットワークを形成するカチオンと酸素の間の結合の酸性度が高い程、すなわち $Si-O < B-O < P-O$ の順に高くなるので、ケイ酸系 < ホウケイ酸系 < リン酸系の順に Ag^+ イオンを多量かつ安定に含有することができる (例えば、窯業協会誌, 88[8], 459(1980))。【0005】しかし、ホウケイ酸系ガラスはケイ酸系ガラスより多量の Ag^+ イオンを含有することができるものの、その中における Ag^+ イオン安定性は余り高くはなく、有機材料と複合化させる場合、あるいは塗料に混合して他物品の表面に塗布して使用する場合において、加熱処理や紫外線照射によってガラス中の Ag^+ イオン

2

が容易に還元されて着色を起こす。また、ホウケイ酸系ガラス中に銀をイオンとして含有することができる量はせいぜい 0.5 モル%程度に過ぎず、粉末状や繊維状で他素材に添加して使用される場合には材料全体で見ると Ag^+ イオン含有量が少なくなって抗菌作用が十分でない場合がある。【0006】これに対して、リン酸系ガラス中では Ag^+ イオンは非常に安定で、数モル%以上含有することが可能であり、また有機材料と複合化させる時の加熱処理によって、あるいは紫外線照射によっても還元されにくく変色を起こしにくい。上記特開平4-338129にはこのような現象に着目し、合成樹脂に添加した時に変色を起こしにくいガラス組成物として、 P_2O_5 45～75モル% $CaO+MgO$ 35～55モル% Na_2O+K_2O 0～5モル% $SiO_2+Al_2O_3$ 5～20モル% Ag_2O 0.1～5重量%

で表されるリン酸系ガラス組成物が開示されている。しかし、ここに開示されているアルカリ土類のリン酸塩を主成分とするガラス組成物は、(1) その溶融に比較的高温を必要とし、また (2) 水分への溶解速度が比較的小さく銀イオンの溶出速度が小さいために、銀イオンを多量に含有できるにもかかわらず抗菌性を十分に発現できず、さらに (3) 用途に応じて水分への溶解速度を調整することが可能な範囲が狭いという問題点がある。

【0007】本発明は、上記従来技術の問題点に基づき、多量の Ag^+ イオンを安定に含有することができ、その製造が比較的容易で、なおかつ水分への溶解速度を調整することによって用途に応じて十分な抗菌性を発現できる範囲が広いガラス組成物を提供とする事を目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明のガラス組成物は、モル%で表示して以下に示す範囲にあることを特徴とする。

 P_2O_5 40～55% $CaO+MgO$ 30～60% $SiO_2+Al_2O_3$ 0～4% $Li_2O+B_2O_3$ 0～15% Na_2O+K_2O 0～5% $ZnO+BaO$ 0～30%ただし ($CaO+MgO+ZnO+BaO$) の合計
30～60% PbO 0～5% Ag_2O 0.03～5%【0009】本発明の抗菌性ガラス組成物は、ガラスネットワークを形成するカチオンと酸素の間の結合の酸性度が高く Ag^+ イオンが安定に存在し得るリン酸系を主成分としているために、多量の Ag^+ イオンを安定に含

有することが可能である。また、リン酸系ガラスの溶解性を悪化させる SiO_2 、 Al_2O_3 の含有量を少量に抑えることによって、比較的容易に溶融が可能である。

【0010】また、本発明の抗菌性ガラス組成物は、リン酸系ガラスの水に対する溶解速度を小さくする成分である Al_2O_3 の含有量を少量に抑えているので、それ自身の少量の範囲での含有量の調整、あるいはそれ以外の成分、例えば P_2O_5 、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 ZnO などの含有量を調整することによって、水分への溶解速度を制御することが可能であり、用途に応じた抗菌性の発現を調節することが可能である。さらに、本発明の抗菌性ガラス組成物は、原料の混合、溶融が容易で安価に製品を供給することができるよう、その組成がガラス原料として安価な粉末状のリン酸塩原料の組み合わせで実現できる範囲にある。

【0011】上記組成範囲における各成分の限定理由は以下の通りである。即ち、 P_2O_5 は40モル%より少ないとガラスが失透し易くなり、55モル%より多いと粉末状のリン酸塩原料のみの組み合わせでは P_2O_5 分が足りなくなり、混合、溶融が困難となり製品のコスト上昇を招く液体状のリン酸や非常に吸湿性の強い P_2O_5 を原料として使用せざるを得なくなる。

【0012】 $\text{CaO}+\text{MgO}$ の含有量は、30モル%より少ないと粉末状のリン酸塩原料のみの組み合わせ組成を実現することが困難となり、60モル%より多いと P_2O_5 分が40モル%より少なくなりガラスが失透し易くなる。なお、 $\text{CaO}+\text{MgO}$ の成分の内、 MgO のみを使用する場合には、 CaO のみの使用の場合に比べてガラスの水に対する溶解速度を小さくなり、他の成分の含有量の調整で耐水性を制御可能な範囲が狭くなるので、 CaO のみを使用するかあるいは CaO の割合を多くして、モル比で $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ を70%以上とするのが望ましい。

【0013】 Al_2O_3 は、上記のようにガラスの溶解性を悪化させると共に、多量に入れ過ぎるとガラスの水に対する溶解速度を小さくなり過ぎるので必須成分ではないが、少量の添加でガラスの水に対する溶解速度の調整が可能な成分である。 SiO_2 も Al_2O_3 と同様の働きをするので、 $(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ の合計の上限量は4モル%望ましくは3モル%である。

【0014】 Li_2O および B_2O_3 は必須成分ではないが、いずれも銀イオンの安定性を悪化させることなく、ガラスの溶解性を向上させることができる成分であり、 Li_2O および B_2O_3 の合計で15モル%以下の範囲で加えることができる。これらの成分は、ガラスの水に対する溶解速度を減少させるので、15モル%を越えると水分に対する溶解性が低くなり過ぎる。また、これらの原料は高価なため、その量が多くなると製品のコストが上昇する。また ZnO および BaO はいずれも必須成分ではないが、銀イオンの安定性を悪化させることな

くガラスの溶融を向上させる成分であり、 ZnO および BaO の合計で30モル%以下の範囲で加えることができる。また、 Zn^{2+} は Ag^{2+} には劣るものの同様に抗菌性を示す成分であってガラスの抗菌力を向上させる効果もある。さらに $(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{ZnO}+\text{BaO})$ の合計量があまり大きすぎると、 P_2O_5 分が40モル%より少なくなりガラスが失透し易くなるのでこれら合計量は60モル%以下にする必要がある。また PbO は5モル%以下含有していても差し支えない。 Ag_2O は、0.03モル%未満では抗菌性が弱くなり、5モル%を越えると抗菌性に寄与しない金属状の銀が生じ易くなると共に、銀は高価であるため製品のコストを上昇させる。

【0015】

【実施例】表1に示した実施例および表2に示した比較例の組成になるよう、 Ca 、 Mg のリン酸塩あるいは場合により炭酸塩、 Li 、 Na のリン酸塩化合物あるいは炭酸塩、 SiO_2 、 Al_2O_3 、アルミニウムのリン酸塩、 H_3BO_3 、 BaCO_3 、 ZnO 、メタリン酸亜鉛、 AgNO_3 を原料として用いパッチを調合した。このパッチを Pt のつばに入れ、1300℃で2時間溶融した後、ステンレス板上に流し出し板状に成形後徐冷した。本実施例の組成になるパッチは、粉末状の原料のみで構成可能で、通常のケイ酸系あるいはホウケイ酸系ガラスの場合と同様に混合、溶融が可能であった。次に、得られたガラスについて、金属銀の析出状況、耐水性、抗菌性、樹脂混合時の変色を調べた。結果を表1および表2下段に示す。表2に示した比較例の内、1、2はホウケイ酸系抗菌ガラスの代表的組成、3～5は前述の特開平4-338129の特許請求範囲に含まれる組成、6～10は本発明の特許請求範囲を外れた組成である。

【0016】金属銀の析出状況は、得られた板状ガラスにハロゲンランプを照射して10μm以上の金属銀についてそのガラス100g当たりの数を数え、検出されない場合に○、100個以下の場合に○、100個以上の場合に×で示した。

【0017】耐水性は、日本光学硝子工業規格(JOGIS)『光学ガラスの化学的耐久性の測定方法(粉末法)06-1975』を用いて評価した。この方法は、粉碎したガラスから420～590μmの粒度の粉末を採取し、これをアセトンで洗浄して微粉を除去した後、その中から比重g分を100mlの沸騰水中に1時間浸漬し、乾燥後重量減を測定する方法である。銀入りガラスが抗菌性を示すためには、ガラスが水分にある程度溶解し、銀イオンが溶出する必要がある、また余り溶解速度が速過ぎると耐久性あるいは抗菌性の持続性が乏しくなるので、本試験法による重量減で0.2～60%の水に対する溶解性が必要であり、より好ましい溶解性は1.0～40%である。

【0018】抗菌性は、以下のようにして簡易的に評価

した。105 μm 以下に粉碎したガラスをオルガノポリシロキサン系バインダーに重量で10%添加し、これをスプレーで5 cm角で厚さが1 mmのガラス板表面に吹き付け、乾燥して試料とした。この試料を寒天培地上に置き、その上からカビの一種であるアスペルギウス・ステレウスの胞子を約 1×10^5 個/ml含有する胞子懸濁液を散布した後蓋をし、30℃の恒温槽中で1週間培養し、カビの生育状況を観察した。評価は、ガラス表面上にアスペルギウス・ステレウスの生育が全く観察されなかった場合に◎、アスペルギウス・ステレウスの生育範囲がガラス表面の1/3以下の場合に○、ガラス表面の1/3以*

*上にアスペルギウス・ステレウスが生育した場合に×で示した。

【0019】樹脂混合時の変色は、重量で同量の粉末状ポリエチレンと105 μm 以下のガラス粉末を混合し、これを200℃に保持したオープン中に入れ、30分間加熱した後炉外に取り出して冷却し、熔融したポリエチレンが変色するかどうかによって評価した。評価は、変色が全く認められない場合に◎、変色がわずかな場合に○、変色が顕著な場合に×で示した。

【0020】

【表1】

実施例 (mol%)

	1	2	3	4	5	6	7	8
P ₂ O ₅	49.7	44.0	42.5	49.0	49.0	50.0	52.5	48.5
MgO	50.0	55.0	46.5	40.0	0	0	0	8.0
CaO	0	0	0	0	49.5	48.0	43.5	40.0
Al ₂ O ₃	0	0	0	0	0	1.0	3.0	1.0
B ₂ O ₃	0	0	10.0	0	0	0	0	0
Li ₂ O	0	0	0	10.0	0	0	0	0
Ag ₂ O	0.3	1.0	1.0	1.0	1.5	1.0	1.0	2.5
金属銀析出	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐水性 (%)	4.0	1.5	0.5	0.3	20.0	11.5	4.7	2.3
抗菌性	○	◎	○	○	◎	◎	◎	◎
樹脂着色	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○

【0021】

実施例 (mol%)

	9	10	11	12	13	14
P ₂ O ₅	48.0	44.5	49.5	49.5	49.5	48.5
CaO	48.0	44.5	39.5	46.5	46.5	48.5
BaO	0	10.0	0	0	0	0
ZnO	0	0	10.0	0	0	0
SiO ₂	3.0	0	0	0	0	0
Na ₂ O	0	0	0	3.0	0	0
K ₂ O	0	0	0	0	3.0	0
PbO	0	0	0	0	0	2.0
Ag ₂ O	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
金属銀析出	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐水性 (%)	9.5	21.7	15.1	24.8	31.2	18.5
抗菌性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
樹脂着色	◎	◎	◎	○	○	◎

【表2】

【0022】

比較例 (mol%)

	7	8				
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	37.5	36.8	0	0	10.0	0
P ₂ O ₅	0	0	49.5	50.0	50.0	35.0
MgO	0	0	43.5	39.0	0	0
CaO	0	0	0	0	39.0	50.0
Al ₂ O ₃	0	0	6.0	10.0	0	0
B ₂ O ₃	47.0	46.8	0	0	0	10.0
Li ₂ O	0	0	0	0	0	0
Na ₂ O	15.0	14.9	0	0	0	4.0
Ag ₂ O	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
金属銀析出	○	×	◎	-	-	-
耐水性 (%)	35.0	-	0.5	-	-	-
抗菌性	◎	-	○	-	-	-
樹脂着色	×	-	○	-	-	-

【0023】

比較例 (mol%)

	7	8	9	10
SiO ₂	0	0	0	0
P ₂ O ₅	53.0	36.5	42.5	50.0
MgO	0	0	0	36.0
CaO	27.5	63.0	33.0	0
Al ₂ O ₃	4.0	0	0	3.0
B ₂ O ₃	10.0	0	12.0	0
Li ₂ O	0	0	12.0	0
Na ₂ O	5.0	0	0	10.0
Ag ₂ O	0.5	0.5	0.5	1.0
金属銀析出	-	-	◎	◎
耐水性 (%)	-	-	0.1	3.5
抗菌性	-	-	×	◎
樹脂着色	-	-	◎	×

4～5：1300℃，2時間では完全に溶解せず。

5、7：粉末状のリン酸塩原料のみでの調合不可。

6、8：失透してガラス化しない。

【0024】表1に示した実施例から明らかなように、本発明の範囲にある組成のガラスについては、金属銀の析出は認められず、樹脂着色もほとんど認められなかった。着色が認められたものも、それはわずかで実用上問題無いレベルと推定された。また、耐水性も組成の調整により、0.3%から数10%程度までの広い範囲で調整可能であり、組成によっては多少弱い物もあるが抗菌性が観察された。この抗菌性の違いは、銀イオン含有量およ

び耐水性の違いによる、ガラスからの銀イオンの溶出速度の違いに起因すると思われる。また、表2の比較例10および前述の特開平4-338129に記載のように、銀イオンの安定性が高く、樹脂に混合した時に着色を起こしにくいリン酸系ガラスであっても、Na₂OあるいはK₂Oなどのアルカリ金属酸化物を5mol%を越えて含有すると、ガラス中の銀イオン安定性が低下し、樹脂に混合した時に着色を起こし易くなる。しかしながら、実施例4に示したように同じアルカリ金属酸化物でもLi₂Oの場合には、ガラス中に含有させても、樹脂に混合した時に着色を起こすことはなかった。

【0025】一方、表2に示した比較例の中では、1および2のホウケイ酸系組成については、銀含有量が少ないと金属銀の析出はなく抗菌性も強いが、樹脂に混合すると顕著な変色を起こし、銀含有量を増加させると金属銀の析出が起こった。また、3～5の特開平4-338129の特許請求範囲に含まれる組成の中では、3については金属銀の析出はなく樹脂の着色もわずかであったが、耐水性が良く銀イオンの溶出速度が小さいため抗菌性がやや弱く、4、5の組成についてはパッチの溶解性が悪く1300℃では完全に溶解しなかった。また、5組成のパッチについては粉末状のリン酸塩原料のみでの調合が不可能であり、液体状のリン酸あるいは吸湿性が非常に強い無水リン酸を使用する必要があった。さらに、本発明の特許請求の範囲を外れた6～8の組成については失透してガラスが得られなかったり、あるいは粉末状のリン酸原料のみでの調合が不可能であり、また9、10の組成については、抗菌性が弱かったり、あるいは樹脂に混合すると顕著な着色を起こした。

【0026】

【発明の効果】以上の通り、本発明によれば、多量の銀イオンを含有可能で、比較的製造が容易な抗菌性ガラス

(6)

特開平 7-300339

9

10

組成物を得ることができる。また、本発明による抗菌性ガラス組成物は、水分に対する溶解性を調整することによって銀イオンの溶出性を抗菌性が発現される比較的広い範囲で調整することが可能で、用途に応じて抗菌性を

比較的広い範囲で調整することが可能で、また樹脂に混合しても着色を起こすことがほとんど無い抗菌性ガラス組成物である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 3 C 3/17